

UYGULAMA KONULARI

BORAKS PENTAHİDRATIN KURUMA ÖZELLİKLERİ

İ.E. KALAFATOĞLU, N. ÖRS, R. TOLUN

TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Kimya Mühendisliği
Araştırma Bölümü P.K.21, 41470 GEBZE

Geliş Tarihi: 20.01.1995

Özet: Sunulan çalışmada önce boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4.67\text{H}_2\text{O}$) denge nemi, ortam sıcaklığı ve bağıl nemine bağlı olarak belirlenmiştir. Boraks pentahidratın kuruma kinetiği, 0.0205-0.0882 [kg H_2O /kg katı] oranlarında nem içeren boraks pentahidrat, 15 cm çaplı bir akışkan yatakta kesikli olarak hava ile kurutularak incelenmiştir. Çalışmalarda yatak sıcaklığı 38-104 °C, hava denge bağıl nemi ise % 0-46 arasında değişmiştir.

(**Anahtar Kelimeler:** Boraks pentahidrat, kurutma)

DRYING PROPERTIES OF BORAX PENTAHYDRATE

Abstract: In this study the equilibrium moisture content of borax pentahydrate ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4.67\text{H}_2\text{O}$) was determined depending upon temperature and relative humidity of medium. The drying kinetics of borax pentahydrate were investigated by drying batchwise wet samples (0.0205-0.0882 [kg H_2O /kg solids]) in a laboratory fluidized bed with a diameter of 15 cm by hot air. Operating bed temperatures varied between 34-104 °C and drying air relative humidity between 0-46%.

(**Key words:** Borax pentahydrate, drying)

SEMBOLLER

M_1	buharlaşan su debisi [kg/saat]	t_a	kurumanın başlangıcı [saat]
M_g	hava debisi [kg/saat]	t_c	kurumanın sonu [saat]
M_y	yataktaki katı kütlesi [kg]	T_r	indirgenmiş sıcaklık [$T/273.15$]
R_k	katının kuruma hızı [kg H_2O /kg katı saat]	X_A	çıkış havasının nem içeriği [kg H_2O /kg hava]
R_1	sabit kuruma hızı bölgesinde boraks pentahidrat kuruma hızı [kg H_2O /kg katı saat]	X_E	giriş havasının nem içeriği [kg H_2O /kg hava]
R_{II}	sıfır nem içeriğinde boraks pentahidrat kuruma hızı [kg H_2O /kg katı saat]	Y	katının nem içeriği [kg H_2O / kg katı]
R_{III}	azalan kuruma hızı bölgesinde boraks pentahidrat kuruma hızı [kg H_2O /kg katı saat]	Y_{kr}	katının kritik nem içeriği [kg H_2O /kg katı]
t	zaman [saat]	Y_0	katının başlangıç nem içeriği [kg H_2O /kg katı]
		Y_1	katının son nem içeriği [kg H_2O /kg katı]

1. GİRİŞ

Dünyanın en büyük tinkal cevheri ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) yataklarından biri Eskişehir Kırka yöresindedir. Etibank Kırka Bor Türevleri Tesisleri'nde yılda 160.000 ton boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 17.000 ton boraks dehidrat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve 60.000 ton susuz boraks ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$) üretim kapasitesi vardır. Rafine boraks ürünlerinin üretim prosesleri tinkal konsantresinin sıcak suda çözülmesi, çözünmeyenlerin ayrılması, çözüldüğü boraks pentahidrat ve/veya dehidratın kristallendirilmesi, santrifüj-lenen kristallerin kurutulması ve elenip paketlenmesi aşamalarını içerir. Sunulan bu çalışma, boraks pentahidrat üretimini sırasında sürekli sorun yaratan döner kurutucunun sorunlarının giderilmesine yönelik yapılan çalışmaların kuruma kinetiği kısmını içermektedir.

Boraks pentahidrat (disodyum tetra-borat pentahidrat) doğada, boraks dehidratın atmosferde dehidrasyonu sonucu oluşan ince taneli mineral tinkalkonit halinde bulunur ve genellikle $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ formülüyle gösterilir.

Nelson ve Campbell (1964) boraks pentahidratın, sulu çözüldüğü 60.8 °C'ın üstünde, okta hedrona benzeyen hegzagonal muhtemelen rombohedral yapıda kristellendiğini belirtmiştir. Boraks pentahidrat, boraks dehidratla aynı poliasyon yapısına sahiptir ve borat polianyonu ve üç molekül kristal suyu $\text{Na}_2(\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ formülünde açıkça gözükmemektedir. Ancak endüstriyel ölçekte üretilen boraks pentahidratta olduğu gibi laboratuvar da kontrollü şartlar altında büyütülen kristallerin üç mol kristal suyundan daha az su içerdikleri görülmüştür (Nelson ve Campbell, 1964; Doonan ve Lower, 1978). Yapılan incelemeler bunun yüzeyindeki dehidrasyondan kaynaklanmadığını ve kristal yapıda suyun eksik olarak bağlandığını ortaya koymuştur. Douglas ve Gaines (1991) buna göre tinkalkonitin yapısının $\text{Na}_2(\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4) \cdot 2.67\text{H}_2\text{O}$ ve mo-

lekül ağırlığının 285.9 olabileceğini öne sürmüştür. Bu yeni formüle göre kristal sularından bir tanesinin yeri kısmen doldurulabilmektedir.

Boraksın farklı sayıda su içeren kristal formları arasındaki ısı işlemler sonucu geçişler çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiş ve derlenmiştir (Kemp, 1956; Nelson ve Campbell, 1964; Doonan ve Lower, 1978; Smith, 1985). Pentahidrat, bağıl nem %50-60'ın üstünde ise tersinir bir şekilde dehidrata dönüşür. Pentahidrat 88 °C'de tersinir bir şekilde amorf dihidrata bozunur. Dihidrat 190 °C'ye kadar kararlı olan monohidrata dönüşür. 400 °C üstünde tüm hidratlar sularını kaybeder.

2. BORAKS PENTAHİDRAT KURUTMA VE DEHİDRASYON ÇALIŞMALARI

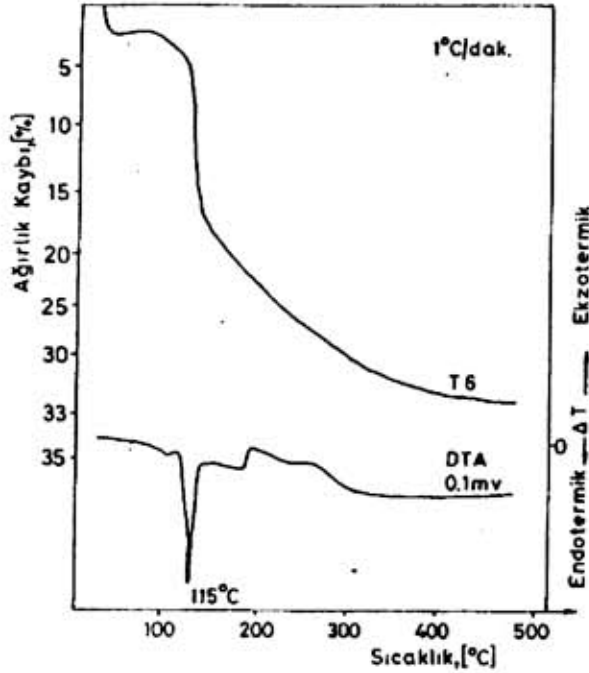
Ön Çalışmalar

Kırka Bor Türevleri Tesisi'ndeki boraks pentahidrat kurutucusundan normal bir çalışmada çıkan %46.67 B_2O_3 ve %2.45 nem içeren bir ürün örneğinde NETZSCH STA Model 429 ile 1 °C/dak ısıtma hızında yapılan termal analiz sonuçları Şekil 1'de gösterilmektedir.

TG (termogravimetri) eğrisinden yaklaşık 40 °C'ye kadar hızla yüzey neminin verildiği, 40-100 °C arasında ağırlık kaybı olmadığı, bu sıcaklıktan sonra 450 °C'ye kadar sürekli ağırlık azalması olduğu ve 490 °C'de toplam ağırlık kaybının %32.1'e ulaşmış bir asimtota yaklaştığı görülür. Başlangıç B_2O_3 içeriğinden hesaplayarak 490 °C'de kalan örneğin %68.7 B_2O_3 içerdiği ve susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, teorik % $\text{B}_2\text{O}_3=69.18$) olduğu söylenebilir. TG ve DTA (diferansiyel termal analiz) eğrilerinden 100-175 °C aralığında pentahidrat - dihidrat dönüşümünün gerçekleştiği ve en hızlı dönüşümün 115 °C civarında olduğu, 175-200 °C aralığında ise dihidrat - monohidrat dönüşümünün gerçekleştiği ve en hızlı dönüşümün 180 °C civarında olduğu söylene-

bilir. 200 °C'den sonra gittikçe azalan hızla susuz boraksa dönüşme olmaktadır.

Boraks pentahidratın atmosferik şartlarda çeşitli sıcaklıklarda içerdiği nem



Şekil 1. Boraks pentahidratın TG ve DTA eğrileri.

miktarını belirlemek için havalı etüve kurutma deneyleri yapılmıştır. Deneyler 40 °C'de sabit ağırlığı ve B₂O₃ içeriği bilinen 10 g örneğin açık tartım kaplarında (kalınlık ~0.06 cm) önceden belirli bir sıcaklığa getirilmiş etüve yerleştirilmesi ve zamanla ağırlık kaybının izlenmesi şeklinde yapılmıştır (Tablo 1).

Tablo 1 değerleri, termal analiz sonuçları ve kaynak araştırmasından bulunan sonuçlar incelendiğinde, boraks pentahidratın 40 °C'den başlayarak kristal suyunu kaybettiği söylenebilir. 105-120 °C'de dihidrata, 180-200 °C'de mono-hidrata dönüşmektedir.

Denge nemi değerleri ise sabit buhar basıncında belirlenmiştir. Sıcaklığı ayarlanabilir, tamamen dış ortama kapalı etüvün alt rafına içinde belirli konsantrasyonda sülfürik asit çözeltisi olan bir kap yerleştirilmiştir. Delikli rafın üzerine tartım

kapları içinde yaklaşık 1 mm kalınlığında boraks pentahidrat örnekleri (~10g) sıralanarak zamana karşı ağırlık değişimleri izlenmiştir. Deney süresince etüvün içinin sıcaklığı ve bağıl nemi termometre ve higrometre ile sürekli olarak ölçülmüştür. Deney sonuçları ortamın bağıl nemi %50'nin üstünde ise boraks pentahidratın ancak 80 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda

Tablo 1. Boraks pentahidrat dehidrasyonunda hidrasyon suları.

Sıcaklık (°C)	H ₂ O (mol)	
	4 Saat	24 Saat
40	4.98	4.52
60	4.31	4.19
80	4.18	4.13
90	4.35	4.08
105	3.79	3.12
120	3.01	1.72
140	1.96	1.58
160	1.68	1.36
180	1.45	1.15
200	1.25	0.98
240	1.13	0.67

uzun süre tutularak kurutulabileceğini, bağıl nem %50 ve altında ise sıcaklık ne olursa olsun (30-80 °C) su kaybetmeye devam edeceğini göstermektedir (Tablo 2).

Tablo 2. Boraks pentahidrat denge nemi (% H₂O değişimi).

Bağıl nem (%)	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)		
		30	50	80
35	24	-1.00*	-0.90	-1.65
	48	-0.94	-0.77	-1.74
50	24	-0.12	-0.71	-1.10
	48	-0.40	-0.65	-1.40
75-80	24	6.46**	0.99	0.78
	48	9.49	1.19	
	72	14.70	1.00	0.00

* 4.67 mol H₂O'dan az su

**4.67 mol H₂O'dan fazla su

3. AKIŞKAN YATAKTA YAPILAN KURUTMA ÇALIŞMALARI

Nemli boraks pentahidrat kristallerinin kuruma hızının belirlenmesi için

şematik olarak Şekil 2’de gösterilen düzene kullanılmıştır. Düzenek basit olarak, basınçlı hava kaynağı, elektrikli hava ısıtıcısı, akışkan yatak (15 cm çaplı, 2 l hacimli cam silindir, 1mm çaplı 100 delikli dağıtıcı levha), çıkış gazları soğutucu ve/veya ısıtıcısı ve toz filitresinden oluşmaktadır. Giriş havası hızı, sıcaklığı, basıncı ve nemi, akışkan yatak basıncı ve sıcaklığı, akışkan yataktaki basınç düşüşü, çıkış gazı sıcaklığı ve nemi sürekli olarak ölçülüp kaydedilmiştir. Giriş ve çıkış havası sıcaklık ve nem ölçümlerinde Squirrel veri toplayıcı kullanılmıştır. Diğer sıcaklıklar termokupl ve kaydedici ile, basınçlar manometreler ile ve basınç farkı u manometresi ile ölçülmüştür. Bir kontrol birimi ile giriş havasının sıcaklığı $\pm 10^{\circ}\text{C}$ hassasiyetle kontrol edilmiştir. Akışkan yatak bölmesi cam olduğundan, deney süresince kurutulan maddenin yatak yüksekliği, karışma ve yapışma gibi durumları kolaylıkla gözlenmiştir.

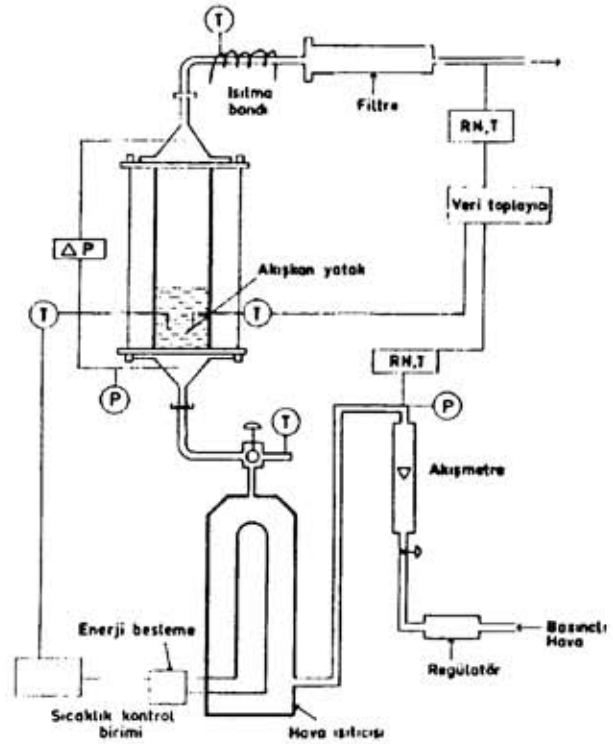
Deneylerde Kırka Bor Türevleri Müessesesi tarafından gönderilen kristal boraks pentahidrat örnekleri kullanılmıştır. (% B_2O_3 46.2 ve 48.7, % nem 0.13 ve 0.09). Kullanılan örneklerin elek analizleri Tablo 3’te verilmiştir. Örneklere belirli miktarda su ilave edilerek istenilen başlangıç nem içeriğine ulaşılmıştır. Deney başlangıcı ve kurutma sonrası katı örneklerde nem ve B_2O_3 analizleri yapılmıştır. Deneylerde ortalama 750 g örnek kullanılmış, yatak yükseklikleri 7-12 cm olmuştur.

Kurutma deneylerinde önce hava istenilen sıcaklığa ısınana kadar üç yollu vana üzerinden atmosfere atılmıştır. Başlangıç nem içeriği istenilen değere ayarlanmış nemli boraks pentahidrat örneği akışkan yatak bölmesine konulmuş ve yatağın üst kapağı kapatılmıştır. Sıcak hava akışkan yatağa çevrilmiş, çıkış gazı nem içeriği sürekli okunarak örneğin kuruması izlenmiştir. Kuruma tamamlandıktan sonra hava beslemesi kesilmiş, örnek boşaltılarak nem ve B_2O_3 analizleri yapılmıştır. Deney süresince kaydedilen sıcaklık ve nem değerleri bir kişisel bilgisayara aktarılıp

işlenmiştir. Deneylerde karşılaşılan en büyük zorluk, kesikli sistemde çalıştığından yatak sıcaklığının dar bir bölge içinde tutulmaması olmuştur.

Tablo 3. Kurutma deneylerinde kullanılan örneklerin özellikleri..

Örnek	I	II
Elek Açıklığı (μ)	(%)	(%)
+1.180	0.2	0.1
-1.180	+0.850	10
-0.850	+0.600	14.3
-0.600	+0.300	37.1
-0.300	+0.150	22.6
-0.150	+0.075	8.7
-0.075	7.1	8.2



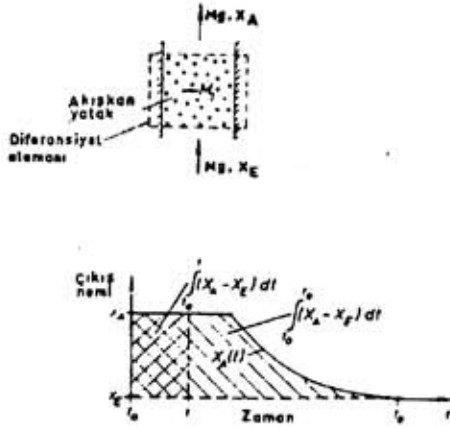
Şekil 2 Akışkan yatak deney düzeneğinin şematik görünümü.

Akışkan yatakta kurutulan nemli madde için bir diferansiyel elemanda yapılacak kütle dengesi (Şekil 3)

$$M_1 = -M_y(dY(t)/dt) = M_g(X_A(t) - X_E) \quad (1)$$

eşitliğini verir. Burada M_1 , buharlaşan su debisi; M_y , yataktaki katı kütlesi; Y katının nem içeriği; X_A ve X_E sırasıyla herhangi

bir andaki havanın nem içeriği ve giriş havası nem içeriği; M_g , hava debisidir.



Şekil 3. Kurutucuda bir diferansiyel eleman (Gummel v.d., 1976).

Buradan,

$$dY(t) = (M_g / M_y)(X_A(t) - X_E)dt \quad (2)$$

bulunur. Kurumanın başlangıcından (t_a) sonuna (t_c) kadar integral alınırsa,

$$Y_1 - Y_0 = -\frac{M_g}{M_y} \int_{t_a}^{t_c} (X_A(t) - X_E)dt \quad (3)$$

ve herhangi bir t anı için,

$$Y(t) - Y_0 = -\frac{M_g}{M_y} \int_{t_a}^t (X_A(t) - X_E)dt \quad (4)$$

bulunur. Burada Y_0 ve Y_1 sırasıyla katının başlangıç ve son nem içeriğidir. (3) ve (4) eşitliklerinin oranı,

$$Y(t) = Y_0 - (Y_0 - Y_1) \frac{\int_{t_a}^t (X_A(t) - X_E)dt}{\int_{t_a}^{t_c} (X_A(t) - X_E)dt} \quad (5)$$

eşitliğini verir ki buradan kurutulan madde miktarı ve geçen hava miktarına bağlı olmaksızın katının herhangi bir andaki nemi bulunabilir. Herhangi bir andaki kuruma hızı R_k için,

$$R_k = -(dY(t)/dt) \cong -(\Delta Y(t)/\Delta t) \quad (6)$$

olduğundan, (5) eşitliğinden hesaplanan katı nem içeriği değerlerinden, nümerik diferansiyel hesap yöntemiyle kuruma hızının zamanla ve dolayısıyla katı nem içeriğiyle değişimi hesaplanabilir.

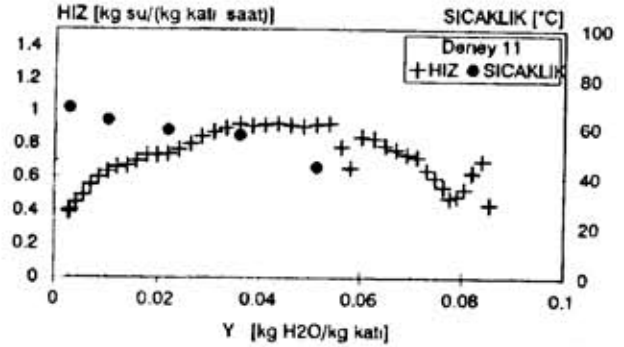
Deney sonuçlarından, buharlaş tırılan su miktarı katının nem içeriğine karşı çizilerek değişik sıcaklıklar için kuruma eğrileri elde edilmiştir (Şekil 4). Her çalışma için çizilen kuruma eğrilerinden sabit kuruma hızı bölgesinde, boraks pentahidratın kuruma hızı R_I , kurutma havası sıcaklığına bağlı olarak hesaplanmış ve regresyonla,

$$R_I = 0.1232(1 + T_r)^{8.7406} \quad (7)$$

eşitliği bulunmuştur.

Sabit kuruma hızından azalan kuruma hızına geçiş nemi Y_{kr} (kritik nem) için,

$$Y_{kr} = 138.7(1 + T_r)^{-7.2188} \quad (8)$$



Şekil 4. Akışkan yataкта boraks pentahidrat örnek kuruma grafiği.

eşitliği bulunmuştur. Azalan kuruma hızı bölgesinde, katı nemi sıfıra giderken kuruma hızı, boraks pentahidratın kristal suyunu kaybederek dihidrata dönüşmeye başlaması nedeniyle, sıfırdan büyük bir değere yaklaşmaktadır. Sıfır nem içeriğinde katının su kaybetme hızı R_{II} ,

$$R_{II} = 0.02919(1 + T_r)^{11.9047} \quad (9)$$

olarak hesaplanmıştır. Buna göre azalan kuruma hızı bölgesindeki kuruma hızı R_{III} , malzemenin kritik nemi, sabit kuruma hızı ve sıfır nemde kuruma hızına bağlı olarak,

$$R_{III} = R_{II} + (R_I - R_{II})(Y / Y_{kr}) \quad (10)$$

eşitliğinden hesaplanabilir.

4. SONUÇLAR

Yapılan çalışmalar sonunda, boraks pentahidratın 40 °C'den başlayarak kristal suyunu kaybettiği söylenebilir. 2.67 mol suyunu vererek 105-120 °C'de dihidrata, 180-200 °C arasında monohidrata dönüşmektedir. Boraks pentahidratın yüzey nemini 40 °C'de 20 saatte kaybettiği ve yenden düzenlenmiş formüle göre 4.67 mol kristal suyu içeriğine ulaştığı görülür. Ortamın bağıl nemi %50'nin üstünde ise boraks pentahidratın ancak 80 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda uzun süre tutularak kurutulabileceği, bağıl nem %50 ve altında ise sıcaklık ne olursa olsun (30-80 °C) su kaybetmeye devam edeceği anlaşılmaktadır. Akışkan yatakta yapılan kurutma çalışmaları ile, boraks pentahidrat için sabit ve azalan kuruma hızları bölgelerinde kuruma hızlarını, iki hız bölgesi arasındaki geçiş nemi olan kritik nem içeriğini ve sıfır nemde dihidrata dönüşüm hızını sıcaklığa bağlı olarak hesaplamada kullanılacak eşitlikler (7-10) bulunmuştur.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma işbirliği proje kapsamında ETIBANK Genel Müdürlüğü tarafından desteklenmiştir. Çalışmanın alınması ve yürütülmesi sırasında yaptığı değerli katkı ve destek nedeniyle Sayın Prof. Dr. Ekrem Ekinci'ye teşekkürü borç biliriz.

REFERANSLAR

- [1] Doonan, D.J., L.D.Lower (1978). Boron Compounds (Oxides, Acids, Borates), In: Encyclopedia of Chemical Technology, (M. Grayson and M. Kirk - Othmer, Ed.), 3rd. ed., Vol. 4, John Wiley & Sons, New York.
- [2] Douglas R.P., D.F. Gaines (1991). Refinement of the Structure of Tincalconite. *Acta Crst.*, C47, 2279-2282
- [3] Gummel, P.G., G. Zabaschek, E.V. Schlunder (1976). Experimentelle Bestimmung der Trocknungsgeschwindigkeit von durchstromten Haufwerken durch die kontinuierliche Messung der Abluftfeuchte. *verfahrenstechnik*, 10 (12), 766-769.
- [4] Kemp, P.H. (1956). The Chemistry of Borates. Part I, Borax Consolidated Limited, London.
- [5] Molnar, K. (1987). Experimental Techniques in Drying. In: Handbook of Industrial Drying (A.S. Mujumdar, Ed.), Marcel Dekker Inc, New York.
- [6] Nelson, P.N., G.W. Campbell (1964). Inorganic Boron-Oxygen Chemistry. In: Boron MetalloBoron Compounds and Boranes, (R.M. Adams Ed.), Interscience Publ., New York.
- [7] von Sattler, F. (1976). Boroxidhaltige Rohstoffe für die Glasindustrie. *Glastechn Ber.*, 49 (2), 37-42
- [8] Smith, R.A. (1985). Boric Oxide, Boric Acid and Borates. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (W. Gerhartz, Ed.), 9th ed., Vol.A4, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.



Ersan Kalafatoğlu

1972 yılında İ.T.Ü. Kimya Fakültesi'nden Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 1975 yılında Strathclyde Üniversitesi, İskoçya'da doktora derecesini aldı. 1975-1978 yıllarında Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünde Öğretim Görevlisi olarak çalıştı. 1982'de Doçent ünvanını aldı. 1978 yılından beri TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi Kimya Mühendisliği Araştırma Bölümü'nde çalışmaktadır.

Nuran Örs

1974 yılında Ö.D.T.Ü. Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 1977 yılında aynı üniversiteden Yüksek Lisans derecesini aldı. 1977-1979 yıllarında SEKA Dalaman Kağıt Fabrikasında çalıştı. 1979 yılından beri TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi Kimya Mühendisliği Araştırma Bölümü'nde çalışmaktadır.



Raşit Tolun

Cenevre Üniversitesi'nden Kimya Mühendisi olarak mezun oldu ve 1946 yılında aynı üniversiteden Kimya konusunda doktora ünvanı aldı. 1960 yılında Ö.D.T.Ü. Kimya Bölümü'nde çalışmaya başladı ve 1962'de Profesör oldu. 1973 yılında TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi Kimya Mühendisliği Araştırma Bölümü'nü kurdu ve 1980'e kadar başkanlığını yaptı. Bu arada İ.T.Ü. Kimya Fakültesi'nde öğretim üyeliğine devam etti. Halen Marmara Araştırma Merkezi'nde Bor Bileşikleri Projesinin danışmanlığını yapmaktadır.